



## **Sulfonação de macromoléculas como tema gerador para construção de uma “célula curricular”: uma proposta de integração de áreas da Química para o Ensino Médio Integrado**

Sulfonation of macromolecules as a generating theme for the construction of a “curriculum cell”: a proposal for the integration of areas of Chemistry for Integrated High School

Altamiro X. de Souza<sup>1,2</sup>, Gabriel B. de Carvalho<sup>3,4</sup>, Leandro Oka-Duarte<sup>5</sup>, Marcelo F. de Oliveira<sup>5</sup>, Daniel Pasquini<sup>2,6</sup>, Paulo S. Calefi<sup>1</sup>, Camila V. Medeiros<sup>3</sup>, Luís C. de Moraes<sup>2,3,4</sup>

<sup>1</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), Campus Sertãozinho

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis – Programa conjunto Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM)

<sup>3</sup> Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação (ICENE) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)

<sup>4</sup> Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

<sup>5</sup> Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (FFCLRP/USP)

<sup>6</sup> Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

### **RESUMO**

Algumas reações químicas, por mais simples que possam parecer, apresentam segredos e potencial para aplicação que superam as expectativas tradicionais. Nesta proposta, a reação de sulfonação de compostos aromáticos é trabalhada, tendo a Integração como ferramenta, na perspectiva de aplicação no curso Técnico de Química Integrado ao Ensino Médio, como tema gerador na construção de uma “célula curricular” que abrange diversas disciplinas da Química. Isso se concretiza ao se relacionar Química Orgânica, Analítica, Instrumental, Ambiental e conceitos como cidadania, visão sistêmica e responsabilidade pessoal e coletiva. Neste contexto, é abordado o uso de materiais e reagentes comuns de laboratório, na transformação de macromoléculas como polímeros novos ou reutilizados, lignina e carvão – que geralmente podem ser obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos. Estes produtos apresentam enorme potencial na utilização tecnológica, que aqui é usado na preparação de catalisadores para produção de biodiesel, permitindo também que o aluno inicie conhecimentos associados aos equipamentos e técnicas envolvidas, como por exemplo o uso da Cromatografia Gasosa e da Cromatografia de Camada Delgada, conforme a necessidade. A diversidade de materiais e de condições experimentais podem ser exploradas para trabalhar conceitos fundamentais da Química enquanto Ciência e responsabilidade dos químicos enquanto membros da coletividade humana.

**Palavras-chave:** Sulfonação; Macromoléculas; Biocombustível; Ensino Médio Integrado; Célula Curricular.

### **ABSTRACT**

Some chemical reactions, as simple as they may seem, have secrets and potential for application that exceed traditional expectations. In this proposal, the sulfonation reaction of aromatic compounds is worked on, with Integration as a tool, from the perspective of application in the Technical Chemistry Course Integrated to High School, as a generating theme in the construction of a “curricular cell” that covers several disciplines of Chemistry. This materializes when relating Organic, Analytical,

Instrumental, Environmental Chemistry, and concepts such as citizenship, systemic vision, personal, and collective responsibility. In this context, the use of common laboratory materials and reagents is addressed in the transformation of macromolecules such as new or reused polymers, lignin and charcoal – which can generally be obtained from lignocellulosic waste. These products have an enormous potential in the use of technology, which is used here in the preparation of catalysts for biodiesel production, also allowing the student to initiate knowledge associated with the equipment and techniques involved, such as the use of Gas Chromatography and Thin Layer Chromatography, as required. The diversity of materials and experimental conditions can be explored to work on fundamental concepts of Chemistry as a Science and the responsibility of chemists as members of the human community.

**Keywords:** Sulfonation; Macromolecules; Biofuel; Integrated High School; Curriculum Cell.

## 1. Histórico e contextualização

A presente proposta surge do encontro de vários profissionais da Educação na área da Química, tendo como “pano de fundo” o processo de pós-graduação de alguns desses membros. Dois estudantes de doutorado e um de mestrado em três programas de Pós-Graduação distintos, cuja ponto de congruência é a necessidade de desenvolver suas pesquisas acadêmicas frente às dificuldades impostas ao longo do período de pandemia mundial de Covid-19.

As discussões iniciais desse texto surgem no âmbito do Instituto Federal de São Paulo (IFSP) – campus Sertãozinho, local de trabalho de um desses membros e Instituição parceira no desenvolvimento da pesquisa acadêmica de dois deles, sendo que o terceiro, especializado no equipamento necessário e indispensável para uma das etapas cruciais do trabalho de pesquisa, gentilmente atendia à necessidade de instruir os colegas sobre como operar o aparelho e construir os procedimentos que respondessem às necessidades experimentais que a pesquisa exigia.

A proposta estudada por esses pesquisadores refere-se à preparação e caracterização de materiais com potencial atividade catalítica para produção de biodiesel, tendo o ácido oleico como substrato modelo para os testes iniciais desses catalisadores, em conjunto com o metanol como reagente esterificante. Essa pesquisa está ancorada no Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis – programa conjunto da Universidade Federal de Uberlândia/MG (UFU) e da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) – sediada na cidade de Diamantina/MG e no Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais – estando o estudante sob responsabilidade da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) localizada na cidade de Uberaba/MG; cidade que abriga o laboratório do Departamento de Química do ICENE (Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação), no Campus Univerdecidade da UFTM, local onde a pesquisa foi concebida e é desenvolvida.

O terceiro membro envolvido diretamente nesse processo, desenvolve sua pesquisa de doutorado no Departamento de Química da FFCLRP/USP e como exigência de uma das disciplinas da Pós-Graduação, necessitava elaborar um material pedagógico relacionado à sua área de pesquisa. Deste modo, aquela ação gerou um vídeo educativo sobre o funcionamento do aparelho em questão (um Cromatógrafo Gasoso – CG).

O fato de os três serem estudantes/pesquisadores contribuiu para a sinergia envolvida em torno do olhar sobre todo processo em construção e do quanto o conjunto de conhecimento necessário para sua execução poderia servir como instrumento pedagógico na formação dos estudantes daquela instituição que os recebia – no caso, para o Técnico em Química na forma Integrada ao Ensino Médio e Licenciatura em Quí-

mica.

A possibilidade do servidor do IFSP ser afastado para realizar o doutorado é parte do programa interno de capacitação de seu corpo técnico, de modo que converter a experiência acumulada ao longo do processo de doutoramento em proposta pedagógica é uma das possíveis contrapartidas – situação essa vislumbrada desde o momento de confecção do projeto e em todas as fases de sua execução.

A proposta desse doutorado é relacionada à sulfonação de polímeros de alta performance – polieterimida (PEI) e polisulfona (PSU), com aplicação na formação de compósitos e membranas com atividade catalítica na produção de biocombustíveis. O conhecimento experimental adquirido permitiu a elaboração de uma proposta pedagógica que integrasse os diversos assuntos estudados na pesquisa com a necessidade específica do público-alvo, de modo que a parte teórica da sulfonação – objeto de estudo no Ensino Médio, pudesse ser inserido em um conjunto de atividades educativas com foco na formação de Técnicos em Química preocupados com a questão ambiental e visão sistêmica de sua atuação como membros da sociedade.

A conversa iniciada pelos três estudantes/pesquisadores evoluiu e contando com a colaboração dos orientadores e de outros pesquisadores, surgiu a proposta detalhada a seguir.

## 2. Introdução

A educação profissional técnica de nível médio integrada ao ensino médio, ou Ensino Médio Integrado (EMI), é um dos principais desafios do sistema educacional, pois representa bem a dificuldade pela qual os educadores passam nesse início de século XXI: a falta de definição clara e perspectivas pelas quais se balizar para ter um ensino que traduza e aponte caminhos para a geração de estudantes desse nível intermediário de escolaridade. O Ensino Médio brasileiro enfrenta indefinições quanto ao conteúdo e a forma e o EMI ainda está em processo de amadurecimento quanto ao processo de integração que deveria nortear suas atividades e currículo.

Esforços foram feitos no sentido de integração, tanto às disciplinas quanto ao próprio currículo e precisam ser ampliados. Pode-se citar dois exemplos construídos em contextos diferentes, que caminham paralelo na tentativa de oferecer recursos pedagógicos para o processo de integração no Ensino Médio.

O primeiro é conhecido como Unidades Didáticas Integradas (UDI), desenvolvidas e trabalhadas por educadores espanhóis, apresentada por Santomé (1998, apud LAVAQUI & BATISTA, 2007, p.408) como sendo “uma forma de trabalho na qual participaria um determinado número de disciplinas, ou mesmo áreas do conhecimento, que elaborariam uma unidade temática em torno de uma situação problemática – que exigiria a contribuição de diferentes saberes durante um intervalo de tempo relativamente curto.”.

As premissas desse modelo podem assim ser traçadas:

De acordo com Santomé (1998), a elaboração de unidades didáticas integradas, passíveis de serem implementadas em qualquer nível educacional escolar, constitui-se no desenvolvimento de alguns passos, que, em linhas gerais, podem ser descritos como: *diagnóstico prévio; determinação das metas educacionais; seleção do tópico a pesquisar; elaboração de um plano de pesquisa; seleção de recursos e estratégias didáticas e avaliação dos estudantes e da unidade didática.*

Uma unidade didática integrada não pretende eliminar ou diminuir a importância das disciplinas, mas busca promover um entendimento dos conteúdos disciplinares em uma perspectiva mais ampla, não necessariamente abrangendo todas as disciplinas ou áreas do conhecimento, mas articulando-as de tal forma que as abordagens disciplinares estabeleçam vínculos que proporcionem o desenvolvimento de ações mais complexas.

Essa forma de interdisciplinaridade, sugerida com base na elaboração de uma organização curricular integrada, considera que as disciplinas escolares continuariam tendo seu lugar. Entretanto, estas seriam utilizadas na medida em que o problema ou temática abordada exigissem conhecimentos específicos de uma ou outra disciplina, melhorando as possibilidades de implementação em situações educativas em que se tem o intento de promover o estudo e análise de conhecimento mais específicos, igualmente necessários à formação do aluno (LAVAQUI & BATISTA, 2007, p.408-409).

Molina-Saorín *et al.* (2016) apresentam uma proposta de Projeto Curricular baseado em UDIs, discutida detalhadamente sobre as concepções pedagógicas que embasam as atividades divididas em 4 fases: (a) planejamento da UDI; (b) apresentação do planejado para os estudantes; (c) desenvolvimento das atividades planejadas e (e) avaliação, tanto do processo de ensino-aprendizagem quanto do processo de melhoria das atividades. Todas essas atividades têm caráter flexível e aberto, com valores democráticos, de modo que é “uma opção que exige um olhar atento, não somente ao tipo de conhecimento que será trabalhado, mas também à cultura e sistema de valores que configuram o ambiente familiar e escolar num determinado espaço e tempo determinado” (MOLINA-SAORÍN *et al.*, 2016, p.104).

O outro modelo proposto para integração de disciplinas foi desenvolvido no próprio IFSP – campus Sertãozinho, entre os anos de 2014 e 2017, ao longo do trabalho de reformulação de seu EMI e cuja experiência está registrada no livro Ensino Médio Integrado no Brasil: Fundamentos, práticas e desafios lançado pela Editora IFB em 2017 (ARAÚJO & SILVA, 2017), no capítulo Integração curricular organizada por ‘células’ em ‘trilhas formativas’: uma experiência de criação colaborativa, de autoria de alguns dos membros da comissão que estudou a reformulação (PIUNTI *et al.*, 2017).

Nessa proposta, a integração das disciplinas seria trabalhada através de “células curriculares” definidas por Piunti *et al.* (2017, p.50), como “componentes curriculares complexos, formados de duas ou mais disciplinas, que coloca os conteúdos a serviço do desenvolvimento de um conhecimento mais amplo, de um tema gerador ou de realização de um projeto que responda às demandas de desenvolvimento local.”

A integração entre as disciplinas da área técnica e da área comum do EMI foi o motivador principal desse modelo de interação, porém, as “células curriculares” podem ser construídas entre quaisquer componentes curriculares. A dificuldade está em estabelecer como, ou seja, quais metodologias são viáveis para realizar efetivamente essa integração.

Parte da equipe que esteve à frente das discussões nessa comissão de reestruturação prosseguiu desenvolvendo a proposta e, a experiência da primeira “célula curricular” desenvolvida e aplicada, foi apresentada por Souza *et al.* (2020) na V Jornada Ibero-Americana de Pesquisas em Políticas Educacionais e Experiências Interdisciplinares na Educação, ocorrida em Curitiba/PR – de forma remota, entre os dias 22 e 24 de julho de 2020.

Essa experiência trata de uma sequência didática realizada colaborativamente,

envolvendo disciplinas da área técnica (Gerenciamento Ambiental e Química Farmacêutica), da área comum (Filosofia) e pesquisadores em Educação do Programa de Pós-Graduação em Educação Profissional e Tecnológica em Rede Nacional (PROFET), aplicada a estudantes do 4º ano do curso Técnico de Química Integrado ao Ensino Médio do IFSP – Campus Sertãozinho no ano de 2018.

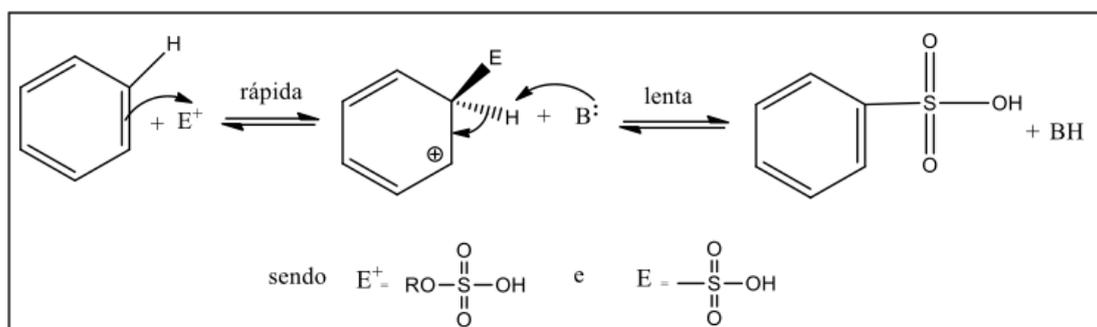
A metodologia escolhida, foi uma sequência didática baseada na Teoria da Aprendizagem Significativa de David Ausubel (MOREIRA, 2019), através de um modelo estruturado por Delizoicov *et al.* (2009) em Três Momentos Pedagógicos, complementado pela Aprendizagem Baseada em Problemas – ABP (ou PBL, do inglês *Problem Based Learning*) que utiliza problemas da vida real para promover a construção de conhecimentos (SOUZA & DOURADO, 2015).

Devido aos resultados encorajadores obtidos na experiência metodológica aplicada, analisados por Oliveira (2019), a mesma metodologia será testada para a construção da presente proposta envolvendo o estudo de sulfonação de macromoléculas e aplicação em reações de obtenção de biocombustível.

A apresentação de alguns conceitos básicos relacionados à química envolvida no processo, tornará a compreensão da proposta facilitada.

## 2.1 Sulfonação

Segundo Shukla *et al.* (2022), a sulfonação é uma reação de substituição eletrofílica aromática usada para anexar grupos ácidos sulfônico à molécula orgânica por meio de ligação química, substituindo um átomo de hidrogênio do anel, conforme indicado na Fig. (1) – onde  $E^+$  é a representação de uma molécula capaz de ceder o grupo sulfônico para o anel, e as setas indicam a movimentação dos elétrons envolvidos.



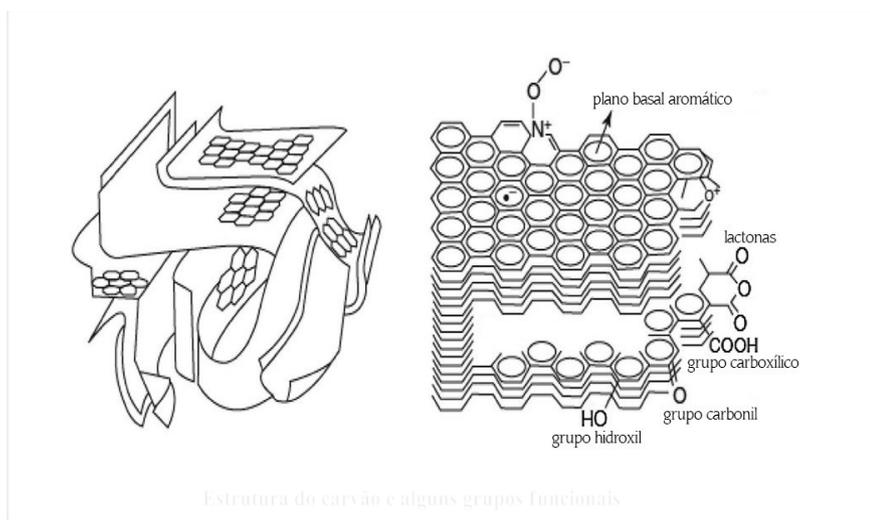
**Figura 1:** Reação de sulfonação genérica. Fonte: baseado na revisão de Kucera & Jancar (1998) e Shukla *et al.* (2022).

Os compostos aromáticos são substâncias cuja densidade eletrônica dos anéis é alta, porém, bastante restrita ao anel, em função da extensão da conjugação dos elétrons  $\pi$  envolvidos – fenômeno esse conhecido como ressonância.

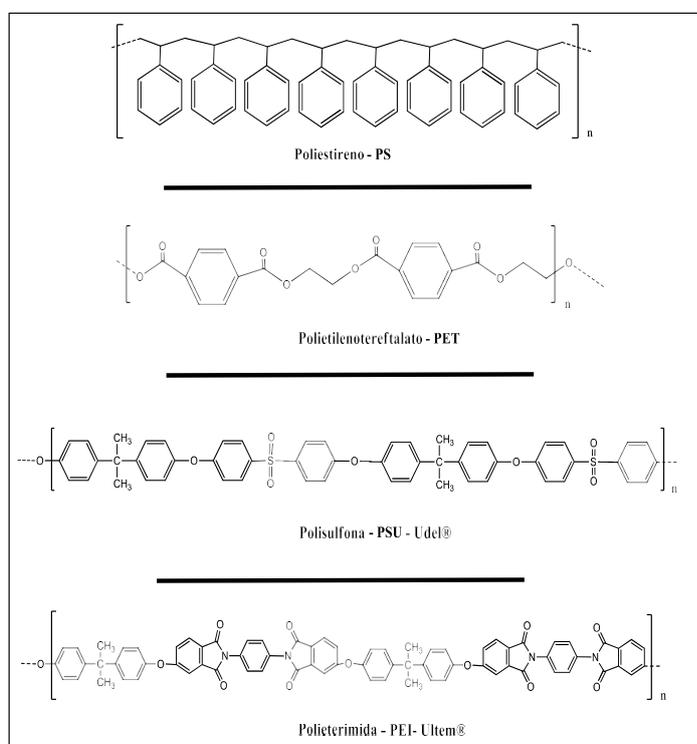
Devido a isso, esses elétrons estão pouco disponíveis para interagir com eletrófilos, de modo que estes eletrófilos necessitam ser bem ativados para compensar a baixa nucleofilicidade dos sistemas aromáticos. Para um composto aromático atuar como nucleófilo, quase sempre deverá perder o estado de aromaticidade momentaneamente e passar por um estado de maior energia, o que justifica alguns aspectos de baixa reatividade dos derivados aromáticos frente a reagentes eletrofílicos de menor eficiência (CORRÊA *et al.*, 2016, p. 137).

Substâncias e compostos que possuem anel aromático em sua estrutura estão

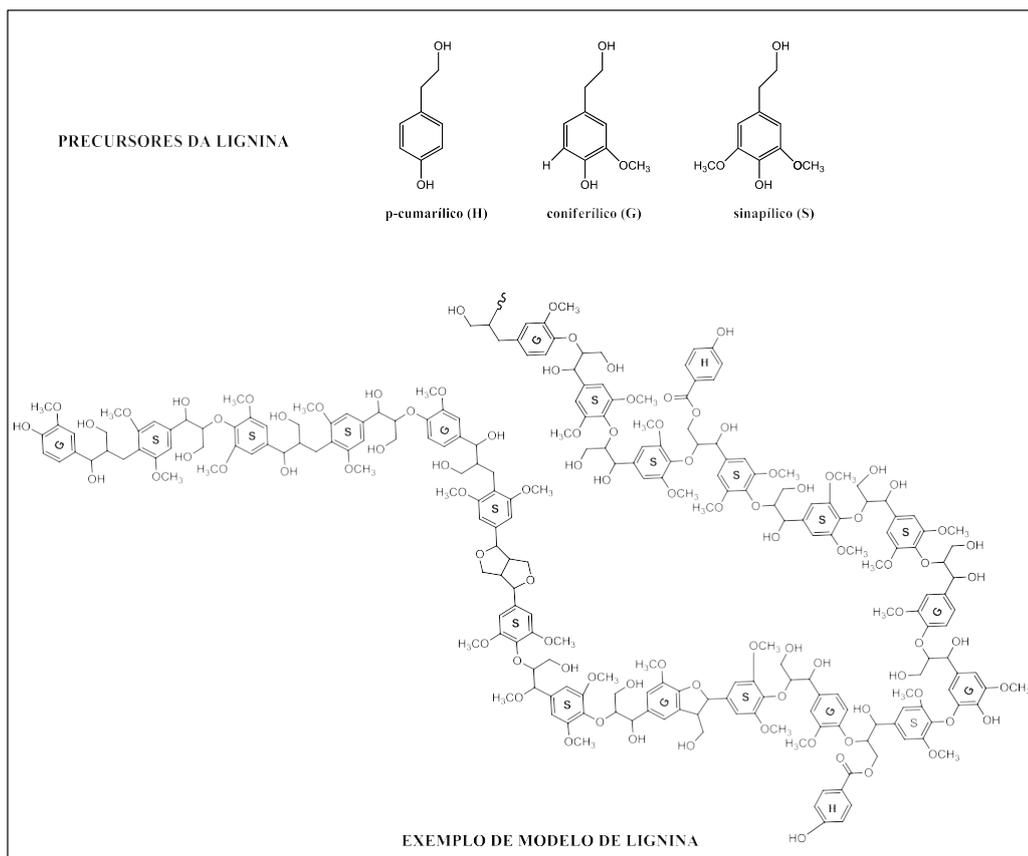
presentes em vários tipos de materiais e podem ser estudadas como matéria prima para diversos fins. Dentre elas, pode-se destacar nas Figs. (2 – 4), o carvão, alguns tipos de macromoléculas como polímeros, até mesmo a própria lignina entre outros, cujas aplicações e usos são movidos por interesses econômicos, tecnológicos e ambientais, como será discutido adiante.



**Figura 2:** Estrutura do carvão e alguns dos grupos funcionais presentes. Fonte: baseado em Kurzweil (2009).



**Figura 3:** Exemplos de polímeros contendo anel aromático em sua estrutura. Fonte: autoria própria.



**Figura 4:** Moléculas precursoras da lignina e modelo de lignina *dicot hardwood angiosperma* (presente na Imbuia, Ipê, Eucalyptus). Fonte: autoria própria.

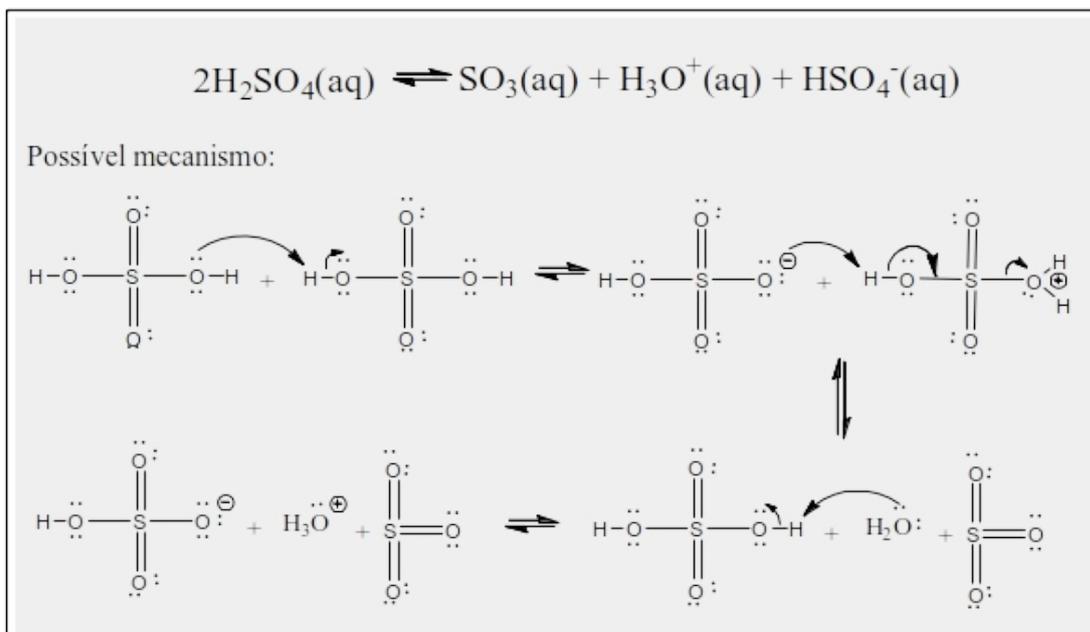
A todas essas possibilidades de matéria prima, soma-se a variedade de agentes sulfonantes que podem ser empregados, dependendo, é claro, de qual o grau de sulfonação e a qual utilização se destina o composto, pois, dependendo do material final, sua resistência mecânica e as resiliências química e física são fundamentais (GUHATHAKURTA & MIN, 2009).

A diversidade de opções desse processo químico transforma a obtenção desses produtos sulfonados em algo extremamente versátil, o que a torna um ótimo instrumento pedagógico.

## 2.2 Agentes sulfonantes

Dentre os vários agentes sulfonantes apresentados na literatura, Kucera & Jancar (1998) destacam a classe de reagentes eletrofílicos derivados do trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), como o ácido sulfúrico concentrado, o ácido sulfúrico fumegante (rico em SO<sub>3</sub>), o próprio trióxido de enxofre livre e seus complexos, assim como derivados de halogênios de ácido sulfúrico, como por exemplo o ácido clorossulfônico (ClSO<sub>3</sub>H) e ácido fluorsulfônico (FSO<sub>3</sub>H).

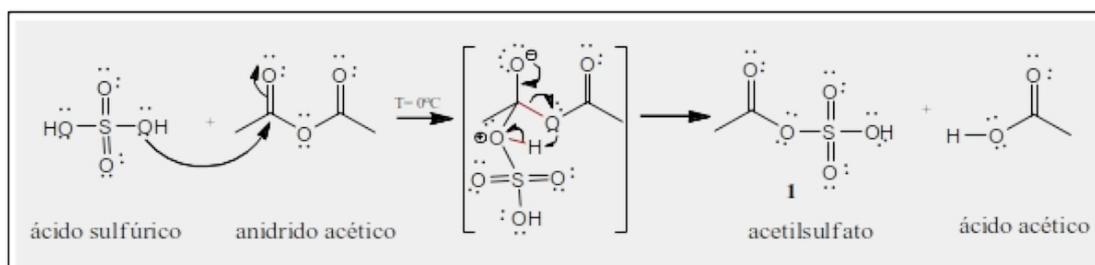
No caso do ácido sulfúrico, tanto o concentrado quanto o fumegante, o agente sulfonante é o trióxido de enxofre, contudo, no caso do ácido sulfúrico concentrado, a reação ocorre mais lentamente. Segundo Solomons & Fryhle (2013), um possível mecanismo da sulfonação passa pela formação do SO<sub>3</sub> no equilíbrio apresentado na Fig. (5).



**Figura 5:** Formação de  $\text{SO}_3$  através do equilíbrio entre duas moléculas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Fonte: Solomons & Fryhle (2013) e proposta do mecanismo de autoria própria.

Segundo Khomein *et al.* (2020), a reatividade do reagente depende principalmente de (a) bons grupos de saída ou (b) da capacidade de formar íon sulfônico, pois, como dito anteriormente, a nucleofilicidade do substrato é outro parâmetro importante para reações com esses reagentes.

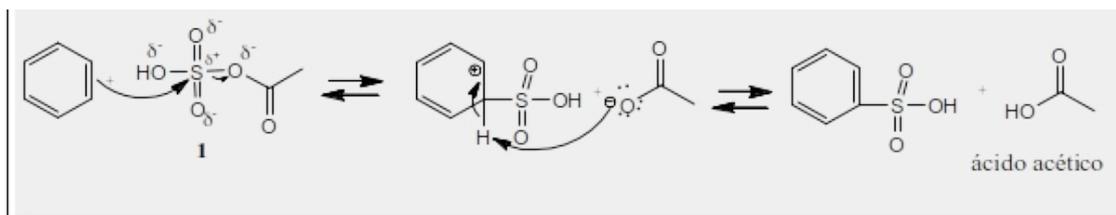
Entre os exemplos de agentes sulfonantes possíveis, pode-se citar o acetilsulfato (**1**) que é formado, conforme demonstrado na Fig. (6), através da reação entre o anidrido acético e ácido sulfúrico concentrado.



**Figura 6:** Mecanismo proposto para formação do acetilsulfato (**1**) a partir de ácido sulfúrico concentrado e anidrido acético. Fonte: baseado em Pinto *et al.* (2007).

Esse agente sulfonante, ao mesmo tempo em que apresenta a capacidade de tornar o enxofre suficientemente deficiente de elétrons, estabelecendo o sítio ativo para o ataque nucleofílico do anel aromático, possui um bom grupo abandonador, no caso, o grupo acetato.

Essa substância, conforme demonstrado no trabalho de Pinto *et al.* (2007), gera ácido acético no meio reacional – um ácido relativamente fraco, segundo o provável mecanismo apresentado na Fig. (7) para o benzeno, diminuindo a possibilidade de reações secundárias no meio.



**Figura 7:** Mecanismo proposto para a sulfonação entre (1) e o benzeno. Fonte: baseado no trabalho de Pinto *et al.* (2007).

Em termos experimentais, a simplicidade para obtenção de **1** torna-o um promissor agente sulfonante mais brando para investigações onde, a agressividade de outros agentes sulfonantes, pode limitar a aplicação dessa técnica, conforme o substrato a ser sulfonado.

### 2.3 Sulfonação de macromoléculas

Em relação aos polímeros e outras macromoléculas, por terem estruturas grandes e volumosas, fazer a correlação da sulfonação com moléculas aromáticas pequenas não é automático, pois estas podem sofrer reações paralelas (como reticulação, por exemplo) além de serem degradadas; e a reação reversa, a dessulfonação (saída do grupo sulfônico do anel aromático), pode ser favorecida pelo aumento da temperatura da reação e tempo de exposição ao meio reacional; com conseqüente dificuldade em ajustar as condições para se obter reprodutibilidade nos experimentos.

Pensando em estratégias sintéticas, no caso específico dos polímeros, os compostos sulfonados podem ser obtidos de diversas maneiras. Kucera & Jancar (1998) em artigo de revisão apresentam várias formas de obtenção desse material, desde monômeros previamente sulfonados que são submetidos aos processos de polimerização – chamados de pré-sulfonação, até aqueles onde os polímeros sofrem a sulfonação direta ou são submetidos a processos químicos mais elaborados, como por exemplo, através da sequência litiação-sulfonação-oxidação.

Outro aspecto relevante é que a sulfonação pode ocorrer em meio homogêneo – quando se dissolve o polímero para realizar o procedimento – ou mesmo, sem sua dissolução, o que caracteriza que o meio é heterogêneo e; resulta no alcance do agente sulfonante somente na superfície do material polimérico (KUCERA & JANCAR, 1998).

Retornando à questão do agente sulfonante, o acetilsulfato demonstrou ser muito eficiente, principalmente, devido ao seu pequeno efeito na degradação dessas macromoléculas; além do fato de suas reações poderem ser realizadas em temperaturas relativamente mais baixas, concluídas em tempos curtos e com menores quantidades de reagentes (WOLSKA & WALKOWIAK-KULIKOWSKA, 2020; CHÃ *et al.*, 2014).

Apresentado isso, surge a questão: Porque sulfonar tais materiais?

#### 2.3.1 Carvão de bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar corresponde a cerca de 30 % da cana moída (LANDI (coord.) Revista FAPESP – edição 30 – abril de 1998). A safra de 2022/23 ainda está em andamento, porém, os dados sobre a safra 2020/21 registram, segundo

o IEA (Instituto de Economia Agrícola do Estado de São Paulo), 654,5 milhões de toneladas destinados à produção de 412 milhões de toneladas de açúcar e 29,7 bilhões de litros de etanol (NACHILUK, 2021).

Deste modo, estima-se que cerca de 196 milhões de toneladas de bagaço podem ter sido gerados na última safra, sendo que as próprias usinas utilizam de 60 a 90 % desse resíduo como fonte energética na queima como óleo combustível nas caldeiras e para geração de energia elétrica. A utilização do bagaço e palha da cana-de-açúcar para produção de álcool de segunda geração já é uma realidade, porém, seus custos atuais de produção são até 50 % maiores do que o álcool de primeira geração, o que demandará muita pesquisa para torná-lo um produto economicamente competitivo. Apesar disso, avanços recentes na tecnologia de biocombustíveis sugerem que o etanol de segunda geração será mais econômico a longo prazo (CIAMPONI *et al.*, 2022).

O potencial de utilização desse material é vastíssimo e dentre eles, pode-se citar o uso como adsorvente, onde seus sítios ativos possuem grupos amina, hidroxila, carbonila e carboxílico (COLOMBO *et al.*, 2021), o que faz com que a pesquisa sobre a transformação do bagaço em carvão seja algo em andamento e com boas perspectivas, inclusive com reações de sulfonação de seus anéis aromáticos, visando ampliar o leque de opções para utilização desse material.

### 2.3.2 Carvão de casca de soja

A casca de soja é um subproduto do agronegócio que ainda é subutilizado em forma de ingrediente para ração de bovinos – o que garante um valor de mercado, mas que, com novos usos, pode ser potencializado cada vez mais. No Brasil, cerca de 130 milhões de toneladas métricas de soja são produzidas anualmente. Sendo em média 8 % da soja constituída de casca de soja, é estimado 10,4 milhões de toneladas métricas desse resíduo agroindustrial.

Através da pirólise da casca de soja, obtém-se o seu carvão, onde a estrutura formada por planos grafíticos com grupos oxigenados nas extremidades favorece sua reatividade, sendo um excelente precursor para reações de sulfonados (U.S.D.A, 2022; KARANFIL & KILDUFF, 1999).

### 2.3.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula presente em grande parte de toda a biomassa, sendo cerca de 30 % de matéria lignocelulósica composta por ela. Sua estrutura rica em unidades fenólicas é favorável para modificação estrutural como a inserção de grupos sulfônicos, conforme pode ser visto na Fig. (4) (DOS SANTOS *et al.*, 2014; MOOD *et al.*, 2013).

### 2.3.4 Polímeros sintéticos

A importância científica dessa reação pode ser medida pela relevância do tema em uma simples consulta no Portal de Periódicos da CAPES, onde a busca, limitando-se ao último ano antes da pesquisa, usando os termos *sulfonated polymers* resultou em 654 documentos, sendo 51 artigos de revisão contendo o tema. Retirando o limite de tempo, o resultado aponta para 10.510 materiais para estudo (pesquisa realizada em 03 de março de 2023).

A sulfonação de polímeros é uma reação que pode ser aplicada em muitas ma-

térias primas, desde aquelas de baixo custo, como materiais descartáveis (copos plásticos e garrafas) para produção de catalisadores para biodiesel e plasticizante em mistura de concretos (AUD *et al.*, 2021, DE ASSUNÇÃO *et al.*, 2005); bem como com polímeros de alto desempenho, cuja aplicação na área de membranas para tratamento de água (MAHIMAI *et al.*, 2022), área médica – hemodiálise e transporte de drogas, armazenamento de energia como células combustíveis (AVCI *et al.*, 2021), entre diversas outras aplicações.

## 2.4 Biodiesel, esterificação e uso do Cromatógrafo Gasoso

O biodiesel continua sendo esperança e ao mesmo tempo realidade para a questão energética global e melhor aproveitamento dos recursos naturais do planeta. O fato de ser um produto que pode substituir uma fração do óleo diesel em motores encorajou as pesquisas iniciais para sua obtenção, purificação e comercialização. Porém, a variedade de pesquisas na busca por matérias primas, reagentes, catalisadores, derivados químicos, técnicas e tecnologias envolvidas nesse campo de pesquisa atualmente é muito relevante e amplia-se a cada dia mais (BASHIR *et al.*, 2022; VLNIESKA *et al.*, 2022).

As típicas reações de esterificação e transesterificação com seus catalisadores homogêneos e heterogêneos vêm sendo estudadas em pormenores (BASHIR *et al.*, 2022), sendo submetidas a pesquisas mais elaboradas de forma a expandir o conhecimento relacionado a essas reações e, com isso, torná-las mais importantes – tanto para as Ciências Básicas quanto para as Aplicadas, pois cada vez mais são desenvolvidos reatores, membranas e outros equipamentos para aperfeiçoar os estudos referentes à produção e purificação do biodiesel (PALADINO & NEVIANI, 2022; VLNIESKA *et al.*, 2022; MAAFA, 2022; DING *et al.*, 2020).

A diversidade de matérias primas que podem ser utilizadas para sua fabricação torna a questão ambientalmente ainda mais interessante, pois óleos comestíveis e não comestíveis – novos ou usados – e resíduos vegetais e animais nas condições atuais da humanidade, não podem mais ser tratados como irrelevantes ou secundários (DING *et al.*, 2020; MAAFA, 2022).

A esterificação de Fischer é uma clássica reação da Química Orgânica, onde o ácido carboxílico é modificado quimicamente pela substituição da hidroxila da carboxila por um grupo -OR, sendo esse grupo originário de um álcool. Essa é uma reação em equilíbrio, catalisada por ácido ou base que tem recebido grande atenção por tratar-se de uma técnica muito conhecida e de grande importância industrial na formação de diversos ésteres (SYAZWANI *et al.*, 2019).

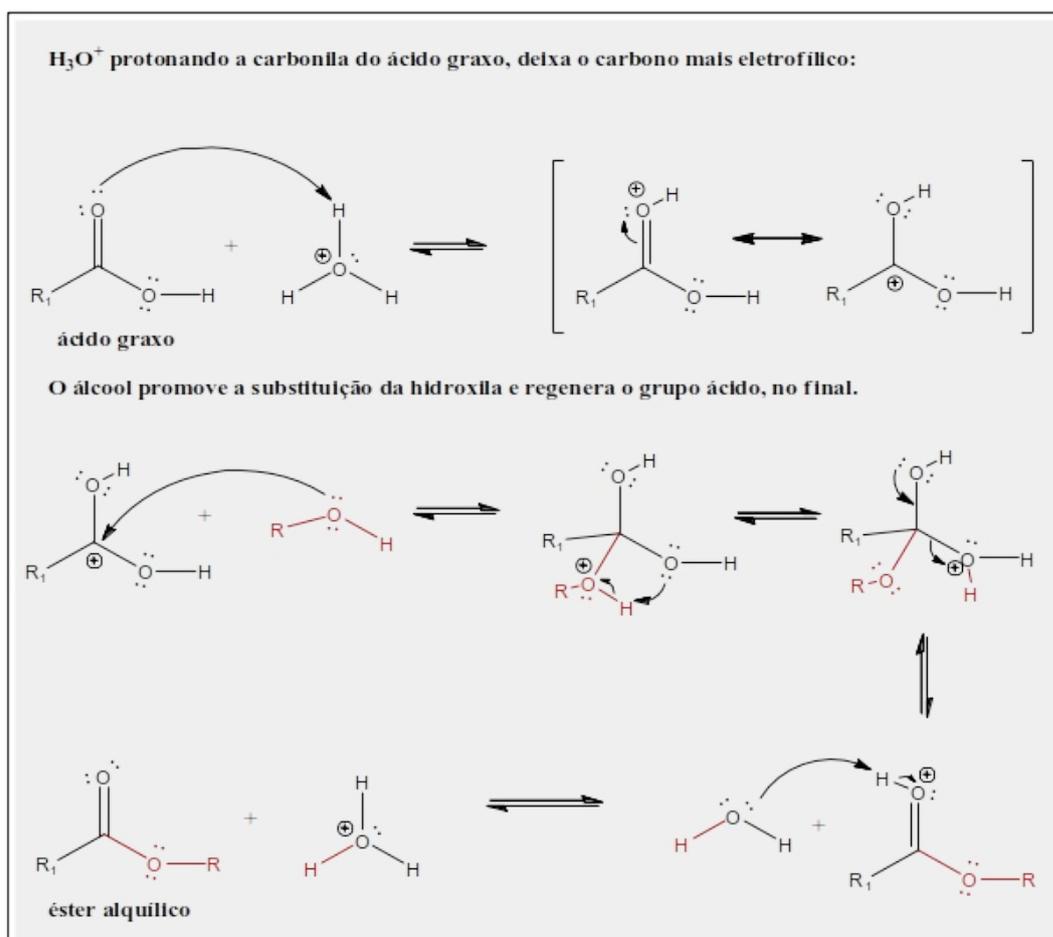
No entanto, durante a reação de esterificação, podem ocorrer outras reações secundárias, como a hidrólise do éster e a formação de impurezas, que podem afetar a qualidade e a pureza do produto. Além disso, o controle de reações de esterificação é fundamental para garantir a eficiência do processo, minimizar perdas de matéria-prima e reduzir custos.

No caso de ácidos graxos com álcoois de pequeno número de carbono, o produto é o éster alquílico. O conjunto de ésteres formados por ácidos graxos e álcoois de pequena cadeia passou a ser conhecido como biodiesel, portanto o termo biodiesel refere-se a esse conjunto de moléculas e não a uma molécula específica.

Dentre os catalisadores possíveis para essa reação, a catálise ácida, que pode ser realizada de forma homogênea ou heterogênea, é o objeto de estudo dos pesquisa-

dores da proposta de intervenção pedagógica aqui apresentada.

O mecanismo da esterificação por catálise ácida indica a possibilidade de formação de íon oxônio através da protonação da carbonila do ácido graxo (aumentando seu caráter eletrofílico); o que facilita o ataque nucleofílico do álcool e forma uma molécula tetraédrica intermediária, que ao sofrer rearranjo perde uma molécula de água e regenera o catalisador (LIMA *et al.*, 2021), conforme pode ser visto na Fig. (8).



**Figura 8:** Mecanismo de esterificação de ácido graxo catalisado por ácido. Fonte: Baseado em Lima *et al.* (2021).

O projeto de pesquisa original, que deu origem a essa proposta, versa sobre estudos com óleos e gorduras residuais de processos de fritura (OGR), sendo que a quantidade de ácidos graxos livres nesse material varia entre 2 e 7 % (KNOTHE *et al.*, 2005), por isso, torna-se prudente verificar a eficiência e eficácia dos catalisadores na reação de esterificação dos ácidos no meio reacional e não somente na reação de transesterificação.

No campus do IFSP em Sertãozinho, há a disponibilidade de utilizar o Cromatógrafo Gasoso (CG) para realizar o acompanhamento da transformação do ácido oleico em oleato de metila – um dos possíveis integrantes da mistura de compostos formados após a reação de formação de biodiesel a partir de OGR e metanol; por isso, utilizada como molécula modelo para os estudos de viabilidade dos compostos sulfonados – polímeros, carvões e lignina, como catalisadores ácidos dessa reação.

Os compostos presentes na mistura reacional, como ácidos carboxílicos, álcoois, ésteres e impurezas, são separados por cromatografia gasosa e detectados por ionização de chama. Esta técnica, com alta sensibilidade e precisão, é conhecida como GC-FID (*Gas chromatography coupled to flame ionization detection*). Dessa forma, é possível monitorar a formação de ésteres e a evolução da reação, além de identificar impurezas e compostos indesejados que podem afetar a qualidade do produto.

O detector FID (Detecção por Ionização de Chama) é amplamente utilizado na cromatografia gasosa para a detecção de compostos orgânicos. Ele é especialmente adequado para a detecção de compostos que contêm carbono e hidrogênio em sua estrutura molecular, como é o caso dos compostos envolvidos na reação de esterificação.

O FID é um detector de alta sensibilidade e linearidade, que produz uma resposta proporcional à quantidade de compostos orgânicos presentes na amostra. Ele funciona através da combustão dos compostos orgânicos em uma chama de hidrogênio, gerando íons positivos que são coletados em um eletrodo. A corrente elétrica gerada pelos íons é proporcional à quantidade de compostos orgânicos presentes na amostra, permitindo sua quantificação.

Além disso, o FID é um detector universal, ou seja, ele é capaz de detectar todos os compostos orgânicos que passam pelo detector, independentemente de sua estrutura química. Outros detectores comuns na cromatografia gasosa incluem o detector de espectro de massa (MS), detector de ionização por chama seletiva (FID seletivo) e detector de captura de elétrons (ECD). Cada detector tem suas vantagens e limitações, e a escolha do detector mais adequado depende da aplicação específica.

Em resumo, a utilização do GC-FID é fundamental para o controle e monitoramento de reações de esterificação, garantindo a eficiência do processo. A técnica permite a identificação de compostos presentes na mistura reacional, além de monitorar a formação de ésteres, impurezas e compostos indesejados.

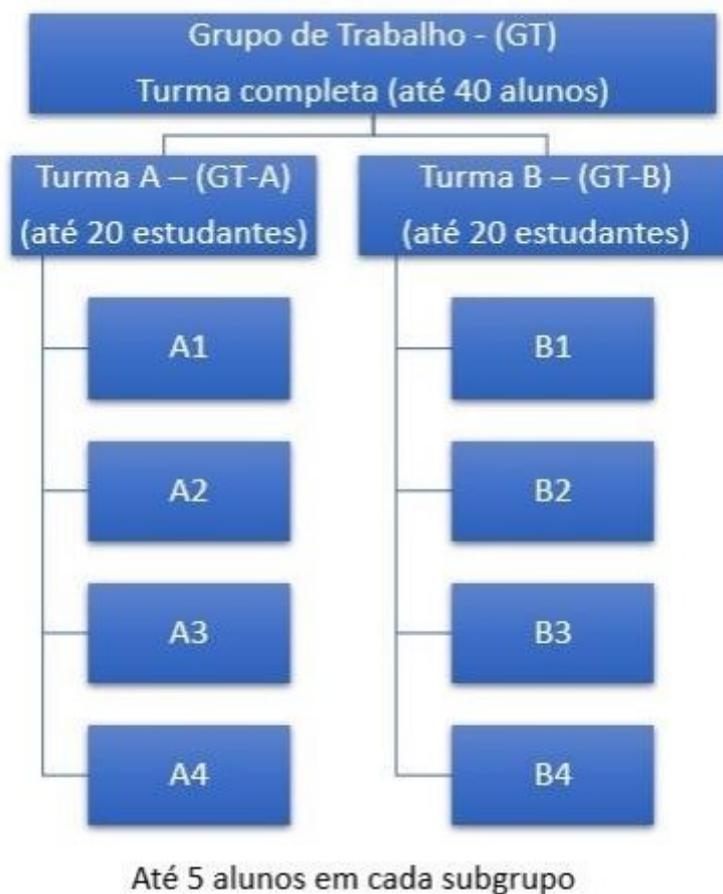
### 3. Proposta metodológica

Surge a seguinte questão: por que estudar a sulfonação dessas macromoléculas no Ensino Médio Integrado ao curso Técnico de Química? No que podem ser usados e quais as vantagens de desenvolver compostos tendo eles como iniciadores?

A resposta a essas perguntas passa obrigatoriamente pelo universo em que a Química, enquanto Ciência, está inserida e suas diversas ramificações, de modo a permitir que o estudo sistematizado da sulfonação de diversos materiais poliméricos e outras macromoléculas; os processos e técnicas utilizados para caracterização desses produtos, testes químicos para comprovar sua eficácia e eficiência nas reações propostas etc, encaminhe o estudante para uma compreensão sistêmica da Ciência Química e, principalmente, do seu próprio papel na construção do conhecimento químico.

As atividades programadas visam a realidade do Técnico em Química na forma Integrada ao Ensino Médio (EMI) vigente no IFSP – campus Sertãozinho, portanto, considerando que cada turma é composta por até 40 estudantes, divisões e subdivisões são necessárias, dependendo das ações a serem desenvolvidas.

A turma completa recebe a denominação de Grupo de Trabalho (GT), sendo indicada a divisão em turmas A (GT-A) e B (GT-B) e respectivas subdivisões em A1, A2, A3 e A4 da turma A e análogo para a turma B. Na Fig. (9) é possível acompanhar as divisões e quantidade de estudantes para cada grupo/subgrupo.



**Figura 9:** Divisões e subdivisões dos grupos de trabalho. Fonte: autoria própria.

O atual Projeto Pedagógico do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio do Campus Sertãozinho prevê que as aulas tenham duração de 45 minutos e 38 semanas letivas por ano.

A proposta de intervenção descrita nesse artigo, baseia-se na possibilidade de ser aplicada sem acarretar alterações significativas na dinâmica dos estudantes, de modo que, buscou-se inseri-la em uma disciplina contendo 3 aulas semanais, ao longo de 12 encontros, ou seja, como um complemento da disciplina, porém, integrando o conhecimento de diversas áreas da Química com pesquisa acadêmica, além de questões ambientais e tecnológicas.

Ao analisar a disposição da grade curricular, a disciplina Química Ambiental apresenta as condições adequadas para essa proposta de intervenção integradora, pois, foi planejada para o trabalho de dois docentes – possibilitando a divisão da turma; no quarto ano do curso – onde disciplinas como Química Orgânica, Química Analítica, Química Experimental e Informática já foram trabalhadas com os estudantes; e a temática é diretamente relacionada a ela – transformação de material descartável em compostos de interesse tecnológico.

A intervenção integradora foi dividida em 12 encontros, sendo a descrição, divisão de turmas e tempo sugerido para aplicação de cada atividade, apresentados no Quadro 1, a seguir.

**Quadro 1:** Encontros e atividades discriminadas para a “célula curricular”: **Sulfonação de macromoléculas com aplicação em estudo de bio-combustível.**

Encontro	Divisão das turmas	Atividade	Ações	Tempo sugerido	Objetivos
1	GT	Documentário “O Lixo nosso de cada dia”. <sup>a</sup>	Apresentar e assistir o documentário em conjunto.	50 min	O documentário servirá para trazer à tona os problemas ambientais decorrentes da produção de resíduos e as formas de descarte na sociedade atual; com ênfase na atuação individual neste problema que é coletivo – bem como contextualizar o conteúdo químico a ser explorado.
			Debate sobre o documentário.	60 min	Despertar no grupo de estudantes um olhar reflexivo e crítico sobre a questão dos resíduos e, induzir para o papel protagonista de cada um enquanto membro da sociedade.
			Divisão em dois grupos para realizar pesquisa sobre outros materiais ( <i>podcast</i> , vídeos, etc) que contemplem essa temática.	25 min	O objetivo é encontrar outros pontos de vista sobre o tema, porém, o protagonismo passa a ser dos estudantes e não do corpo docente. A ação visa o estímulo para decisões conjuntas por parte deles.
2	GT	Apresentação de outros conteúdos de mídia sobre o tema – Resíduos.	Apresentação dos materiais selecionados pelos estudantes, e debate.	75 min	A atividade tem por objetivo avaliar as dificuldades de organização, compreensão da problemática, de comunicação etc, que o grupo de estudantes possa apresentar nessa fase de trabalho. Procura-se entender o grau de maturidade da turma, ou seja, a atividade é parte da avaliação processual, pois haverá um segundo momento de apresentação para que se possa fazer a comparação entre o momento inicial e final do trabalho.

		Apresentação aos estudantes da proposta de intervenção utilizando o tema sulfonação de macromoléculas com aplicação na reação de bi-diesel.	Apresenta-se a proposta de intervenção.	60 min	Utilizar o estudo sistematizado da reação de sulfonação dos polímeros e dos carvões, dos métodos de análises das amostras e aplicação do material sulfonado na reação de esterificação do ácido oleico com metanol e na possibilidade de transesterificação dos OGR com metanol. O princípio de aplicar tal experimentação é situar que a Química pode ser um instrumento na busca de alternativas para a questão de reutilização de resíduos, contanto que seja aplicada com propósito e intenções claras; e ressaltar a necessidade de conhecimento específico e ações coordenadas na busca do objetivo comum
3	GT	Segurança no laboratório de Química	Aula teórica.	50 min	O trabalho será feito com ácido sulfúrico concentrado, anidrido acético, metanol e solventes orgânicos. Um ótimo momento para trabalhar a importância da segurança em um laboratório químico.
		Apresentação dos roteiros contendo os experimentos de sulfonação.	Discussão inicial sobre o procedimento de sulfonação para o poliestireno (PS) na forma de copinho plástico, dos <i>pellets</i> comerciais de polieterimida (PEI) e carvão de bagaço de cana-de-açúcar e carvão de casca de soja.	50 min	A discussão sobre o procedimento dos processos de sulfonação com todos os estudantes, permite que o grupo inteiro esteja ciente de como cada material será sulfonado, mesmo não realizando experimentalmente aquela determinada sulfonação.
		Divisão em subgrupos e sorteio de qual composto será sulfonado.	Formação dos subgrupos A1, A2, A3 e A4 e B1, B2, B3 e B4 e sorteio do trabalho que cada grupo irá fazer; sendo que os subgrupos A1 e B1 farão a sulfonação do mesmo	50 min	A divisão em subgrupos pode ser feita por afinidade pessoal ou por outro modo, porém, precisa ser definido com os estudantes, pois eles se conhecem e sabem como funciona a dinâmica da turma. Os temas ao serem sorteados podem aguçar a curiosidade sobre o que outro grupo irá fazer.

			material, por exemplo, copo plástico e A2 e B2 do PEI e assim sucessivamente.		
4	Grupos A1, A2, B1, B2	Sulfonação dos polímeros	Aula teórico/prática sobre a sulfonação de polímeros - PS (copo plástico) e <i>pellets</i> de PEI. Realizar a reação de sulfonação, purificação e deixar na estufa para secagem do material.	135 min	Desenvolvimento do experimento de sulfonação dos polímeros.
	Grupos A3, A4, B3, B4	Aula sobre Infravermelho (IV) - noções básicas.	Aula teórica.	135 min	É fundamental que os estudantes tenham contato e entendam a importância das diversas técnicas que são utilizadas para caracterizar as amostras, enfatizando os aspectos teóricos envolvidos em cada uma delas.
5	Grupos A3, A4, B3, B4	Sulfonação dos carvões.	Aula teórico/prática sobre a sulfonação dos carvões de bagaço de cana-de-açúcar e de casca de soja (previamente preparados). Realizar a reação de sulfonação, purificação e deixar na estufa para secagem do material.	135 min	Desenvolvimento do experimento de sulfonação dos carvões.
	Grupos A1, A2, B1, B2	Infravermelho (IV) - noções básicas.	Aula teórica.	135 min	É fundamental que os estudantes tenham contato e entendam a importância das diversas técnicas que são utilizadas para caracterizar as amostras, enfatizando os aspectos teóricos envolvidos em cada uma delas.

<b>6</b>	GT	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – noções básicas.	Aula teórica.	135 min	Ao entrar em contato com técnicas como o MEV, espera-se que os estudantes consigam vislumbrar aspectos interessantes no mundo da pesquisa acadêmica e possam despertar para opções futuras em suas carreiras profissionais.
<b>7</b>	Grupos A1, A2, B1, B2	Preparação das amostras e obtenção do IV para confirmação da sulfonação.	Aula experimental. Preparação das pastilhas e obtenção dos dados para análise de IV.	135 min	Aplicação do conhecimento teórico obtido sobre IV.
	Grupos A3, A4, B3, B4	Cálculo de rendimento e titulação para determinação da Capacidade de Troca Iônica (CTI) dos materiais sulfonados.	Aula Experimental. Titulação ácido-base e cálculo para determinação da CTI e do rendimento da reação.	135 min	O estudante poderá compreender a aplicação da titulação ácido-base em contexto tecnológico.
<b>8</b>	Grupos A3, A4, B3, B4	Preparação das amostras e obtenção do IV para confirmação da sulfonação.	Aula Experimental. Preparação das pastilhas e obtenção dos dados para análise de IV.	135 min	Aplicação do conhecimento teórico obtido sobre IV.
	Grupos A1, A2, B1, B2	Cálculo de rendimento e titulação para determinação da Capacidade de Troca Iônica (CTI)	Aula Experimental. Titulação ácido-base e cálculo para determinação da CTI e do rendimento da reação.	135 min	O estudante poderá compreender a aplicação da titulação ácido-base em contexto tecnológico.

		dos materiais sulfonados.			
<b>9</b>	GT	Conceitos básicos de Cromatografia Gasosa (CG).	Aula teórica, apresentação de um vídeo contendo o funcionamento e aplicação da CG.	135 min	Apresentar aos alunos o conceito básico da cromatografia a gás e sua importância na separação de compostos químicos, em especial ao detector (FID) empregado, mostrando a necessidade de sua escolha para a identificação de compostos orgânicos a base de carbono. Em seguida, apresentar um vídeo que mostra como usar o cromatógrafo a gás e interpretar os resultados.
<b>10</b>	GT	Reações de obtenção de biodiesel - esterificação e transesterificação.	Aula teórica sobre as reações de esterificação e transesterificação.	135 min	Entender as reações orgânicas que explicam a obtenção do biodiesel e como utilizar o CG para acompanhar as reações.
<b>11</b>	GT	Testes de conversão do Ácido Oleico e Metanol em Oleato de Metila.	Aula experimental sobre a reação de esterificação e aplicação das amostras no CG para acompanhamento da reação.	135 min	Realizar a reação de esterificação com os catalisadores produzidos pelos próprios estudantes e acompanhar a conversão ao longo do tempo. O estudante como protagonista do desenvolvimento tecnológico, conforme ações organizadas e desenvolvidas com objetivos específicos.
<b>12</b>	GT	Finalização do trabalho.	Apresentação dos resultados de cada sub-grupo e debate sobre o processo de aprendizagem.	135 min	Conclusão do processo de aprendizagem através da análise dos dados obtidos e do depoimento dos estudantes.  Etapa de comparação entre o momento inicial e final do trabalho.

<sup>a</sup> Documentário no endereço <https://www.youtube.com/watch?v=KWIEnztOXJU>. Fonte: autoria própria.

A experiência adquirida ao longo do estudo de sulfonação dos polímeros (PEI, PSU e PS) e de carvões e lignina pelos estudantes/pesquisadores autores dessa proposta de intervenção pedagógica, aponta para a simplificação das atividades práticas e foco na obtenção de produtos com grau de sulfonação diversificado, porém, com baixos valores de CTI, pois, assim, a recuperação do material sulfonado, para posterior etapas de caracterização e utilização como catalisador, é facilitado.

Principalmente no caso dos polímeros, a entrada de muitos grupos sulfônicos na molécula gera alto grau de sulfonação e pode torná-lo muito higroscópico, dificultando sua manipulação, o que, para o objetivo dessa sequência pedagógica, com estudantes em fase incipiente na experimentação em laboratórios, é um problema desnecessário de ser enfrentado.

O emprego de quatro diferentes tipos de materiais – copo plástico, *pellets* comerciais, carvões de bagaço de cana-de açúcar e de casca de soja, com dois diferentes agentes sulfonantes, acetilsulfato e ácido sulfúrico concentrado, demanda uma variedade de possibilidades de condições reacionais (temperatura, concentração dos reagentes, utilização ou não de solvente, tempo de reação etc) com um valor pedagógico muito vasto e grande liberdade de ação para aqueles dispostos a aplicar essa sequência didática.

Como exemplo de metodologia experimental para sulfonação desses materiais, pode-se ter:

● **Sulfonação dos Polímeros:** O procedimento deve ser realizado em capela com exaustão. Em um balão de duas bocas, conecta-se um sistema de refluxo com agitação magnética e manta de aquecimento (caso tenha disponibilidade, utilizar atmosfera inerte de N<sub>2</sub>). Dissolve-se cerca de 5,0 g do polímero (copo plástico de PS picado ou *pellets* de PEI) em 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a 45 °C. Paralelamente, em um béquer contendo 6,0 mL de anidrido acético, mantido no banho de gelo e com agitação magnética, prepara-se o acetilsulfato através da adição lenta de 3,0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado – igualmente resfriado em banho de gelo a temperatura entre 3 e 5 °C. A mistura deve ser mantida sob agitação e banho de gelo por 30 minutos e em seguida, verte-se o acetilsulfato preparado no balão com o polímero dissolvido. O meio reacional deve ser mantido a 45 °C e agitação por 45 minutos. Após esse período, verte-se lentamente o conteúdo do balão em cerca de 500 mL de água gelada destilada, agita-se com bastão de vidro, escorre-se o excesso de água e adiciona-se três porções de água aquecida (~55 °C) para desprendimento do CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Lava-se três vezes com água destilada coloca-se o produto para secar em estufa a 60 °C por 3 dias. Em seguida, pesa-se o polímero obtido e tritura-se no liquidificador, passando em peneira com 1,0 mm de malha.

● **Sulfonação dos carvões:** O procedimento deve ser realizado em capela com exaustão. Em um balão de duas bocas adiciona-se 5,0 g de carvão (de bagaço da cana-de-açúcar ou de casca de soja, ou de outra fonte) e acrescenta-se 75 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Deixa-se 45 minutos a 105 °C e agitação. Ao final desse período, verte-se, cuidadosamente, o conteúdo do balão em 2,0 L de água destilada gelada, agita-se com bastão de vidro, escorre-se a água e lava-se o carvão obtido com três porções de água destilada. Seca-se o produto em estufa a 70 °C por 2 dias.

Os descartes das soluções e dejetos obtidos ao longo do processo devem ser feitos de forma responsável e servem como instrumento para discussão com o grupo sobre a responsabilidade ambiental do trabalho do Químico.

A determinação da Capacidade de Troca Iônica (CTI) de todos os materiais pode ser realizado através do seguinte procedimento, adaptado de Aud *et al.* (2021):

- Pesa-se aproximadamente 150 mg de material sulfonado seco e adiciona-se a um *erlenmeyer* contendo 10,0 mL de solução 1,0 M de NaCl. Deixa-se no sonicador por 15 min e titula-se com solução 0,5 M de NaOH (padronizada com biftalato de sódio) e fenolftaleína como indicador.

Todo o procedimento deve ser realizado em triplicata. A determinação da CTI é realizada através da equação

$$CTI = M_{NaOH} \times V_{NaOH} / mps, \quad (1)$$

onde  $M_{NaOH}$  é a molaridade da solução de NaOH,  $V_{NaOH}$  o volume de NaOH gasto na titulação e  $mps$  é a massa do polímero sulfonado seco.

Nesta atividade, temas como titulação de neutralização (ácido-base), preparo de soluções, concentração (soluto + solvente), interpretação de equação do ponto de vista químico etc, conceitos fundamentais para formação do técnico em Química, encontram um momento propício para sanar possíveis deficiências trazidas ao longo da formação desses estudantes. Ao mesmo tempo que dá uma dimensão concreta da aplicação de conceitos que são ensinados durante o curso técnico, o que deve despertar no aluno um maior interesse em aprender.

A utilização do CG para acompanhar as reações de esterificação e efetividade dos materiais sulfonados como possíveis catalisadores da reação de ácido oleico (AO) e metanol deve respeitar o tipo de coluna disponível para esses testes, de modo que o procedimento adotado e descrito a seguir, poderá servir como parâmetro, porém, deve ser adaptado conforme o equipamento disponível.

O procedimento para CG passa pelas seguintes etapas: (i) retira-se uma alíquota de 50  $\mu$ L do meio reacional e transfere-se para um *eppendorf*; (ii) dilui-se com 450  $\mu$ L de MeOH antes de injetar no cromatógrafo; (iii) nos casos que não é possível fazer a injeção imediatamente após a coleta da amostra, armazena-se o *eppendorf* no freezer.

O método cromatográfico foi preparado para permitir a comparação entre os sinais emitidos pela mistura entre o AO e OMe (padrão adquirido junto à *Aldrich*, porém, na impossibilidade de adquirir o padrão pode-se recorrer à obtenção do OMe através da esterificação com uma base ou ácido forte e posterior purificação). A taxa de conversão foi baseada na relação entre a área do sinal correspondente ao AO e ao OMe somente, sendo descartadas todas as outras substâncias presentes no cromatograma.

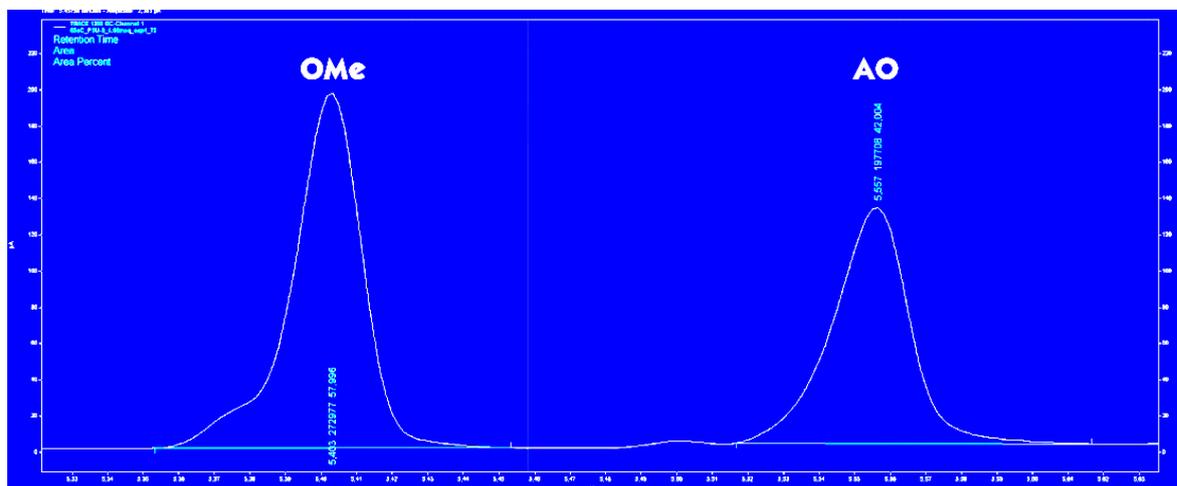
As condições utilizadas para o método cromatográfico foram:

- Injeção da amostra: 0,5  $\mu$ L.
- Programação do forno: 180 °C (por 2 minutos) seguido de rampa de aquecimento de 25 °C/min até 280 °C.
- Tempo da corrida: 6 minutos.
- Condições do injetor: T = 230 °C; razão split: 1:30; fluxo da coluna: 1,2 mL/min.
- Condições do detector: T = 250 °C; fluxo de H<sub>2</sub>: 35 mL/min; fluxo

de ar: 350 mL/min; fluxo de N<sub>2</sub> + *make up*: 25 mL/min.

- Coluna: NST5 (fase estacionária: 95 % dimetilpolisiloxano e 5 % difenil).
- Cromatograma obtido e manipulado com *software ChromQuest®*.

Na Fig. (10) é possível ver o exemplo de um cromatograma obtido nesses experimentos de esterificação.



**Figura 10:** Cromatograma do experimento com PSU-S como catalisador da reação a 65 °C entre AO e MeOH obtido com o programa *ChromQuest®*. Fonte: autoria própria.

No caso de não ser disponível um CG para realizar o acompanhamento das reações de esterificação, sugere-se o uso de placas de Cromatografia de Camada Delgada (CCD), sendo a mistura de eluentes, aquela formada por hexano e acetato de etila, na proporção de 9:1.

#### 4.Considerações finais

A utilização do tema “sulfonação de macromoléculas com aplicação em estudo de biocombustível” no EMI proporciona muitos instrumentos pedagógicos que transitam por diversas áreas da Química, sejam elas das disciplinas tradicionais, como Química Orgânica, Analítica, Físico-Química, ou subdivisões como Instrumental, Experimental, Ambiental etc, permitindo ao estudante o contato com diversas técnicas, equipamentos e procedimentos na busca para responder a um questionamento muito presente atualmente: para que serve aquilo que estudamos? Por que aprendemos algo? Qual o papel que posso desenvolver na solução dos problemas gigantescos da ocupação de tantos seres humanos no planeta?

A proposta embasada na Aprendizagem Baseada em Problemas, com o suporte na Teoria da Aprendizagem Significativa e dividida nos três momentos pedagógicos permite que o estudante entenda que há um problema, se veja nele como agente causador, porém, possa adquirir a perspectiva de fazer parte de sua solução.

A opção do estudo ser utilizado em um nível intermediário da educação formal – Ensino Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio tem por objetivo incentivar esses estudantes na escolha de seu futuro, mostrando o exemplo de como a compreensão ampliada de um problema – qualquer que seja - abre as possibilidades

para a atuação humana e o que essa atuação bem dirigida pode atingir.

A Química foi durante muito tempo responsabilizada pelos desastres ambientais que sua atuação, muitas vezes, executada de forma desconectada com o todo, proporcionou, apesar de sua importância para o coletivo humano nunca ter sido negado; porém, com certeza, ela precisa ser utilizada por qualquer um que pretenda encontrar a solução para esses problemas. Uma nova geração de profissionais necessita de parâmetros novos e, ser formada nessa cultura da integração, favorece esse movimento.

Portanto, o ensino por disciplina, fragmentado e dividido, impede a capacidade natural que o espírito tem de contextualizar, e é essa capacidade que deve ser estimulada e deve ser desenvolvida pelo ensino de ligar as partes ao todo e o todo às partes. Pascal dizia, já no século XVII, e que ainda é válido: “Não se pode conhecer as partes sem conhecer o todo, nem conhecer o todo sem conhecer as partes (MORIN, 2000, p. 4).”

O EMI é um celeiro de oportunidades para experimentações dessa natureza, pois a integração é ferramenta adequada para colocar o conhecimento no contexto sistêmico, conforme o pensamento de Edgar Morin (2000); e a Química, enquanto Ciência, pode contribuir muito para isso.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG, pelo suporte financeiro através do processo (CEX-APQ-01651-17).

## Referências

- ARAÚJO, A. C., SILVA, C. N. N. (Org.) **Ensino médio integrado no Brasil: fundamentos, práticas e desafios**. Brasília: Ed. IFB, 2017.
- AUD, B. N.; LOURENÇO, G. A.; DOURADO, L. Y. O.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Polipropileno através da introdução de grupos sulfônicos para aplicação como catalisador em reações de esterificação. **Química Nova**, v. 44, n° 4, p. 415-424, 2021. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170690>
- AVCI, A. H.; VAN GOETHEM, C.; RIJNAARTS, T.; SANTORO, S.; AQUINO, M.; DI PROFIO, G.; VANKELECOM, I. F. J.; DE VOS, W. M.; FONTANANOVA, E.; CURCIO, E. Tuning the Electrochemical Properties of Novel Asymmetric Integral Sulfonated Polysulfone Cation Exchange Membranes. **Molecules**, v 26, p. 265, 2021. [doi.org/10.3390/molecules26020265](https://doi.org/10.3390/molecules26020265)
- BASHIR, M. A.; WU, S.; ZHU, J.; KROSURI, A.; KHAN, M. U.; AKA, R. J. N. Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 227, p. 107120, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107120>
- CHÃ, M. S. V.; BITTENCOURT, P. P.; SENA, M. E.; PAREDES, M. L. L.; MOREIRA, G. F.; REIS, R. A. Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(ether imide) with Higher Thermal Stability and Effect on CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> Permeabilities. **Materials Research**, v. 17(3), p. 714-719, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000012>
- CIAMPONI, F. E.; PROCÓPIO, D. P.; MURAD, N. F.; FRANCO, T. T.; BASSO, T. O.; BRANDÃO, M.M. Multi-omics network model reveals key gene associated with p-coumaric acid stress response in an industrial yeast strain. **Scientific Reports** 12, 22466, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26843-2>
- COLOMBO, R.; ALMEIDA, M. A.; COATTI, L. GHANI, Y. A. Desenvolvimento de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na adsorção de ácido orgânico. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**. v. 4, n. 3, p. 2955-2965, 2021.
- CORRÊA, A. G.; OLIVEIRA, K. T.; PAIXÃO, M. W.; BROCKSOM, T. J. **Química orgânica experimental: uma abordagem de química verde**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; ROYER, B.; OLIVEIRA, J. S.; RODRIGUES-FILHO, G.; MOTTA, L.A.C. Synthesis, Characterization, and Application of the Sodium Poly(styrenesulfonate) Produced from Waste Polystyrene Cups as an Admixture in Concrete. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 1534–1538, 2005. doi: 10.1002/app.21528

DELIZOICOV, D.; ANGOTTI, J. A.; PERNAMBUCO, M. M. **Ensino de Ciências: fundamentos e métodos**. 3. ed., São Paulo: Cortez, 2009.

DING, J.; QU, S.; LV, E.; LU, J.; YI, W. Mini Review of Biodiesel by Integrated Membrane Separation Technologies That Enhanced Esterification/Transesterification. **Energy & Fuels**, v. 34 (12), p. 15614-15633, 2020. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03307

DOS SANTOS, P. S. B.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 149-154, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.023>

GUHATHAKURTA, S.; MIN, K. Influence of crystal morphology of 1H-1,2,4-triazole on anhydrous state próton conductivity of sulfonated bisphenol A polyetherimide based polyelectrolytes. **Polymer**, 50, p. 1034-1045, 2009. doi: 10.1016/j.polymer.2008.12.035

KARANFIL, T., KILDUFF, J. E. Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. **Environmental Science & Technology**, 33(18), p. 3217-3224, 1999.

KHOMEIN, P.; KETELAARS, W.; LAP, T.; LIU, G. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110471>

KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., RAMOS, L. P., **Manual de biodiesel**, Edgard Blücher, 2005.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v 38, no 5, p 783-792, 1998.

KURZWEIL, P. CAPACITORS | Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, 634–648, 2009. DOI:10.1016/B978-044452745-5.00353-1

LANDI, F. R. (coordenador) Produção de etanol utilizando bactéria recombinante. **Revista FAPESP**, nº 30, p. 12, abril, 1998.

LAVAQUI, V.; BATISTA, I. L. Interdisciplinaridade em ensino de Ciências e de Matemática no Ensino Médio. **Ciência & Educação**, v. 13, n. 3, p. 399-420, 2007.

LIMA, A. P.; VIEIRA, A. T.; AUD, B. N.; BATISTA, A. C. F.; MORAIS, L. C.; FARIA, A. M.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; PASQUINI, D. Esterification of oleic acid employing sulfonated polystyrene and polysulfone membranes as catalysts. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 31(3), e2021027, 2021. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210067>

MAAFA, I. M. Biodiesel Synthesis from High Free-Fatty-Acid Chicken Fat using a Scrap-Tire Derived Solid Acid Catalyst and KOH. **Polymers**, v. 14, p. 643, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14030643>

MAHIMAI, B. M.; SIVASUBRAMANIAN, G.; SEKAR, K.; KANNAIYAN, D.; DEIVANAYAGAM, P. Sulfonated poly(ether ether ketone): eficiente ion-exchange polymer electrolytes for fuel cell applications – a versatile review. **Mater. Adv.**, 3, p. 6085-6095, 2022. DOI: 10.1039/d2ma00562j

MOLINA-SAORÍN, J.; VALLEJO, M.; ILLÁN, N. A integração curricular e as respostas a diversidade do alunado. **Revista Tópicos Educacionais**, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, n.1, p. 88-114, 2016.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G.H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77- 93, 2013.

MOREIRA, M. A. **Teorias de Aprendizagem**, 2ª Ed. São Paulo: EPU, 2019.

MORIN, E. **Os sete saberes necessários à educação do futuro**. 2ª Ed.. Brasília: Unesco, 2000.

NACHILUK, K. Alta na Produção e Exportações de Açúcar Marcam a Safra 2020/21 de Cana. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 16, n. 6, p. 1-5, jun. 2021. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/out/TerTexto.php?codTexto=15925>. Acesso em: 17/03/2023.

OLIVEIRA, F. S. **Integração curricular e formação integral a partir do filme Clube de Compras Dallas**. 2019. 97f. Dissertação (Mestrado em Educação Profissional e Tecnológica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Sertãozinho (SP), 2019.

PALADINO, O.; NEVIANI, M. Sustainable Biodiesel Production by Transesterification of Waste Cooking Oil and Recycling of Wastewater Rich in Glycerol as a Feed to Microalgae. **Sustainability**, v. 14, p. 273, 2022. <https://doi.org/10.3390/su14010273>

PINTO, B. P.; SANTA MARIA, L. C.; SENA, M. E. Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. **Materials Letters**, v. 61, p. 2540-2543, 2007. doi:10.1016/j.matlet.2006.09.060

PIUNTI, J., SOUZA, A. X., HORTA, P. Integração curricular organizada por 'células' em trilhas formativas. In: ARAÚJO, A. C., SILVA, C. N. N. (Org.), **Ensino médio integrado no Brasil: fundamentos, práticas e desafios**. Brasília: Ed. IFB, 2017.

SANTOMÉ, J. T. Globalização e interdisciplinaridade: o currículo integrado. Porto Alegre. **Artes Médicas**, 1998.

SHUKLA, A. K.; ALAM, J.; ALHOSHAN, M. Recent Advancements in Polyphenylsulfone Membrane Modification Methods for Separation Applications. **Membranes**, 12, 247, 2022. <https://doi.org/10.3390/membranes12020247>

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica. Volume 2**. Tradução e revisão técnica AFONSO, J. C. [et al.], 10ª Ed.. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

SOUZA, A. X.; DINIZ, E. M. L. P.; OLIVEIRA, F. S.; PARON, M. E.; CALEFI, P. S. A experiência do IFSP – Campus Sertãozinho na construção e aplicação de uma sequência didática no modelo de “células curriculares” para o Ensino Médio Integrado. In: V JORNADA IBERO-AMERICANA DE PESQUISAS EM POLÍTICAS EDUCACIONAIS E EXPERIÊNCIAS INTERDISCIPLINARES NA EDUCAÇÃO (V JORNEDUC), 2020, Curitiba (PR) Evento Online, **Anais...**DOI: 10.29327/vjorneduc.249963

SOUZA, S. C.; DOURADO, L. Aprendizagem baseada em problemas (ABP): um método de aprendizagem inovador para o ensino educativo. **Holos**, Rio Grande do Norte. v. 5, p.182-200, 2015.

SYAZWANI, O. N.; RASHID, U.; MASTULI, M. S.; TAUFIQ-YAP, Y. H., Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel using Bi-functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*). **Renewable Energy**, 131, p. 187-196, 2019.

U.S.D.A. **Oilseeds and Products Annual**. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/brazil-oilseeds-and-products-annual-6> acesso em 08 de set 2022.

VLNIESKA, V.; MUNIZ, A. S.; OLIVEIRA, A. R. S.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; KUNKA, D. Synthesis and Chemical Functionalization of Pseudo-Homogeneous Catalysts for Biodiesel Production-Oligocat. **Polymers**, v. 14 (19), 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14010019>

WOLSKA, J.; WALKOWIAK-KULIKOWSKA, J. On the sulfonation of fluorinated aromatic polymers: Synthesis, characterization and effect of fluorinated side groups on sulfonation degree. **European Polymer Journal**, 129, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109635>